

Rec'd PCT/PTO

PCT/JP03/05324  
18 OCT 2004

13.06.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 01 AUG 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    4 月 3 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 1 2 8 9 6 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 1 2 8 9 6 9 ]

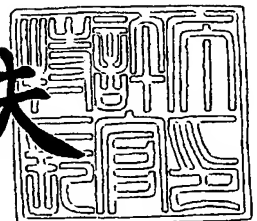
出      願      人                      鐘 淵 化 学 工 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年    7 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 6 5 8 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 KEN-4211

【提出日】 平成14年 4月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 83/04

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大  
阪工場内

【氏名】 三枝 一範

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大  
阪工場内

【氏名】 橋本 友道

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大  
阪工場内

【氏名】 常石 浩司

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8 鐘淵化学工業株式会社  
高砂工業所内

【氏名】 宮武 信雄

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大  
阪工場内

【氏名】 高木 彰

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリオルガノシロキサン粒子 (a-1) 40～95重量部の存在下にビニル系単量体 (a-2) 5～60重量部 ((a-1) および (a-2) 合わせて100重量部) を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体および (B) 酸化防止剤からなるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。

【請求項2】 ポリオルガノシロキサン粒子 (a-1) の平均粒子径が0.008～0.6  $\mu\text{m}$ である請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。

【請求項3】 ビニル系単量体 (a-2) の重合体の溶解度パラメーターが9.15～10.15 ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup>である請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。

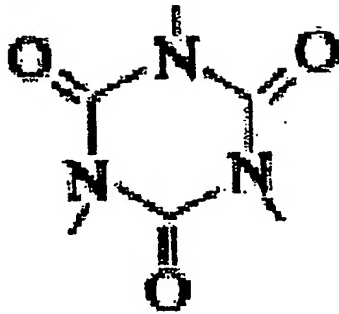
【請求項4】 ポリオルガノシロキサン粒子 (a-1) がラテックス状である請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。

【請求項5】 ビニル系単量体 (a-2) が芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体およびカルボキシ基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。

【請求項6】 酸化防止剤 (B) が2種以上の酸化防止剤を含む請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。

【請求項7】 酸化防止剤 (B) の少なくとも一つが、下記化学構造式で表される化学構造を分子内に有する請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。

## 【化1】



【請求項8】 ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（A）100重量部と酸化防止剤（B）5重量部とを230℃で3分間溶融混練した樹脂組成物の、昇温速度10℃/分での示差熱分析における分解温度が、前記グラフト共重合体のみの場合よりも5℃以上高いことを特徴とする請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。

【請求項9】 請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物からなる難燃剤。

【請求項10】 熱可塑性樹脂100重量部に対して請求項9記載の難燃剤0.1～30重量部を配合してなる難燃性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物およびそれからなる難燃剤、それを含有する難燃性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ポリカーボネート系樹脂は、優れた耐衝撃性、耐熱性、電気的特性などにより、電気・電子部品、OA機器、家庭用品あるいは建築材料として広く用いられている。ポリカーボネート系樹脂は、ポリスチレン系樹脂などに比べると高い難燃性を有しているが、電気・電子部品、OA機器などの分野を中心に、高い難燃性を要求される分野があり、各種難燃剤の添加により、その改善が図られている。

たとえば、有機ハロゲン系化合物や有機リン系化合物の添加が従来広く行なわれている。しかし、有機ハロゲン系化合物や有機リン系化合物の多くは毒性の面で問題があり、特に有機ハロゲン系化合物は、燃焼時に腐食性ガスを発生するという問題があった。このようなことから、近年、非ハロゲン・非リン系難燃剤による難燃化の要求が高まりつつある。

#### 【0003】

非ハロゲン・非リン系難燃剤としては、ポリオルガノシロキサン系化合物（シリコーンともいう）の利用が提案されている。たとえば、特開昭54-36365号公報には、モノオルガノポリシロキサンからなるシリコーン樹脂を非シリコーンポリマーに混練することで難燃性樹脂がえられることが記載されている。

#### 【0004】

特公平3-48947号公報には、シリコーン樹脂と第IIA族金属塩の混合物が熱可塑性樹脂に難燃性を付与すると記載されている。

#### 【0005】

特開平8-113712号公報には、ポリオルガノシロキサン100重量部とシリカ充填剤10～150重量部とを混合することによって調製したシリコーン樹脂を熱可塑性樹脂に分散させることで難燃性樹脂組成物をうる方法が記載されている。

#### 【0006】

特開平10-139964号公報には、重量平均分子量が1万以上27万以下の溶剤に可溶なシリコーン樹脂を芳香環を含有する非シリコーン樹脂に添加することで難燃性樹脂組成物がえられることが記載されている。

#### 【0007】

しかしながら、前記公報記載のシリコーン樹脂は、難燃性の付与の効果が認められるが不十分で、それを補うため量を増やすと樹脂組成物の耐衝撃性を悪化させ、難燃性および耐衝撃性のバランスがとれた難燃性樹脂組成物をうることが困難という課題がある。

#### 【0008】

特開2000-17029号公報には、ポリオルガノシロキサンゴムとポリア

ルキル（メタ）アクリレートゴムとからなる複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合した複合ゴム系難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られることが記載されている。

#### 【0009】

特開2000-226420号公報には、芳香族基を有するポリオルガノシロキサンとビニル系重合体との複合粒子にビニル系単量体をグラフトしたポリオルガノシロキサン系難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られることが記載されている。

#### 【0010】

特開2000-264935号公報には、 $0.2\mu\text{m}$ 以下のポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体をグラフト重合したポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られることが記載されている。

#### 【0011】

前記特開2000-17029号公報、特開2000-226420号公報、特開2000-264935号公報に記載のいずれの難燃性樹脂組成物も、耐衝撃性は満足できるレベルであるが、難燃性が不十分であることから、難燃性－耐衝撃性バランスが悪いという課題を有している。

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、非ハロゲン・非リン系難燃剤として利用できる難燃性・耐衝撃性改良効果に優れたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物の提供および該グラフト共重合体組成物を用いて、難燃性－耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物を提供することである。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、特定のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物が難燃性・耐衝撃性改良効果に優れ、かつ該ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物を熱可塑性樹脂に配合

することにより難燃性—耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物がえられることを見出し本発明を完成するに至った。

#### 【0014】

すなわち、本発明は、

(A) ポリオルガノシロキサン粒子 (a-1) 40～95重量部の存在下にビニル系単量体 (a-2) 5～60重量部 ((a-1) および (a-2) 合わせて100重量部) を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体および (B) 酸化防止剤からなるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物 (請求項1)、

ポリオルガノシロキサン粒子 (a-1) の平均粒子径が0.008～0.6  $\mu\text{m}$  である請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物 (請求項2)、

ビニル系単量体 (a-2) の重合体の溶解度パラメーターが9.15～10.15 ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup>である請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物 (請求項3)、

ポリオルガノシロキサン粒子 (a-1) がラテックス状である請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物 (請求項4)、

ビニル系単量体 (a-2) が芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ) アクリル酸エステル系単量体およびカルボキシル基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物 (請求項5)、

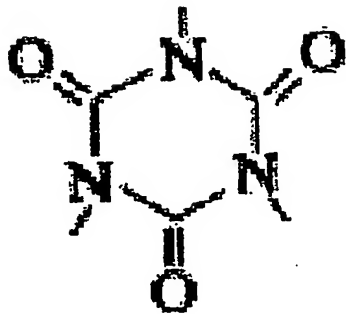
酸化防止剤 (B) が2種以上の酸化防止剤を含む請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物 (請求項6)、

酸化防止剤 (B) の少なくとも一つが、下記化学構造式で表される化学構造を分子内に有する請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物

#### 【0015】



## 【化 2】



(請求項 7)、

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (A) 100 重量部と酸化防止剤 (B) 5 重量部とを 230℃で 3 分間熔融混練した樹脂組成物の、昇温速度 10℃/分での示差熱分析における分解温度が、前記グラフト共重合体のみの場合よりも 5℃以上高いことを特徴とする請求項 1 記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物 (請求項 8)、

請求項 1 記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物からなる難燃剤 (請求項 9) および

熱可塑性樹脂 100 重量部に対して請求項 9 記載の難燃剤 0.1～30 重量部を配合してなる難燃性樹脂組成物 (請求項 10) に関する。

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物は、(A) ポリオルガノシロキサン粒子 (a-1) 40～95 重量部の存在下にビニル系単量体 (a-2) 5～60 重量部 ((a-1) および (a-2) 合わせて 100 重量部) を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体と (B) 酸化防止剤とからなる。

## 【0017】

ポリオルガノシロキサン粒子 (a-1) は、光散乱法または電子顕微鏡観察から求められる数平均粒子径が、好ましくは 0.008～0.6 μm、さらに好ましくは 0.01～0.38 μm、特に好ましくは 0.1～0.25 μm である。該平均粒子径が 0.008 μm 未満のものをうることは困難な傾向にあり、0.

6  $\mu\text{m}$  をこえるばあいには、難燃性が悪くなる傾向にある。

#### 【0018】

なお、本発明における、ポリオルガノシロキサン粒子 (a-1) は、ポリオルガノシロキサンのみからなる粒子だけでなく、他の (共) 重合体を 5% 以下を含んだ変性ポリオルガノシロキサンを含んだ概念である。すなわち、ポリオルガノシロキサン粒子は、粒子中に、たとえば、ポリアクリル酸ブチル、アクリル酸ブチルスチレン共重合体などを 5% 以下含有してもよい。

#### 【0019】

前記ポリオルガノシロキサン粒子 (a-1) の具体例としては、ポリジメチルシロキサン粒子、ポリメチルフェニルシロキサン粒子、ジメチルシロキサーンジフェニルシロキサン共重合体粒子などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0020】

前記ポリオルガノシロキサン粒子 (a-1) は、たとえば、(1) オルガノシロキサン、(2) 2 官能シラン化合物、(3) オルガノシロキサンと 2 官能シラン化合物、(4) オルガノシロキサンとビニル系重合性基含有シラン化合物、(5) 2 官能シラン化合物とビニル系重合性基含有シラン化合物あるいは (6) オルガノシロキサン、2 官能シラン化合物及びビニル系重合性基含有シラン化合物等を重合するあるいはこれらに更に 3 官能以上のシラン化合物を加えて重合することによりうることができる。

#### 【0021】

前記ポリオルガノシロキサン粒子 (a-2) は、たとえば、前記オルガノシロキサン、2 官能シラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物等、必要に応じて使用される 3 官能以上のシラン化合物を加えてなるポリオルガノシロキサン形成成分を乳化重合することにより製造することが好ましい。

#### 【0022】

前記乳化重合は、たとえば、前記ポリオルガノシロキサン形成成分および水を乳化剤の存在下で機械的剪断により水中に乳化分散して酸性状態にすることで行なうことができる。このばあい、機械的剪断により数  $\mu\text{m}$  以上の乳化液滴を調製

したばあい、重合後にえられるポリオルガノシロキサン粒子の平均粒子径は使用する乳化剤の量により  $0.02 \sim 0.6 \mu\text{m}$  の範囲で制御することができる。

#### 【0023】

前記プロセスでえられたポリオルガノシロキサン粒子 (a-1) にビニル系単量体 (a-2) をグラフト重合させることにより (A) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体がえられる。なお、ポリオルガノシロキサン粒子 (a-1) の存在下でのビニル系単量体 (a-2) の重合では、グラフト共重合体の枝にあたる部分 (ここでは、ビニル系単量体 (a-2) の重合体) が幹成分 (ここではポリオルガノシロキサン粒子 (a-1)) にグラフトせずに枝成分だけで単独に重合してえられるいわゆるフリーポリマーも副生し、グラフト共重合体とフリーポリマーの混合物としてえられるが、本発明においてはこの両者を併せてグラフト共重合体という。

#### 【0024】

本発明に用いるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (A) は、前記ポリオルガノシロキサン粒子 (a-1) 40～95重量部、好ましくは60～85重量部、さらに好ましくは65～80重量部の存在下に、ビニル系単量体 (a-2) 5～60重量部、好ましくは15～40重量部、さらに好ましくは20～35重量部を合計量が100重量部になるように重合して得られる。ポリオルガノシロキサン粒子 (a-1) が少なすぎる場合、多すぎる場合、いずれも難燃化効果が低くなる傾向にある。また、ビニル系単量体 (a-2) が少なすぎる場合、多すぎる場合、いずれも難燃化効果が低くなる傾向にある。

#### 【0025】

前記ビニル系単量体 (a-2) は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (A) をうるために使用される成分であるが、さらには該グラフト共重合体を熱可塑性樹脂に配合して難燃性および耐衝撃性を改良するばあいに、グラフト共重合体と熱可塑性樹脂との相溶性を確保して熱可塑性樹脂にグラフト共重合体を均一に分散させるために使用される成分でもある。このため、ビニル系単量体 (a-2) としては、該ビニル系単量体の重合体の溶解度パラメーターが  $9.15 \sim 10.15$  [ $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ] であり、さらには  $9.17 \sim 10.1$

0 [(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]、とくには9.20~10.05 [(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]であるように選ばれることが好ましい。溶解度パラメーターが前記範囲から外れると難燃性が低下する傾向にある。

#### 【0026】

前記ビニル系単量体(a-2)の具体例としては、たとえばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン、パラブチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、イタコン酸、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有ビニル系単量体などがあげられる。前記ビニル系単量体(a-2)には、必要に応じて分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体を含めてもよい。前記多官能性単量体の具体例としては、メタクリル酸アリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、フタル酸ジアリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらビニル系単量体は単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

#### 【0027】

前記グラフト重合は、通常のシード乳化重合が適用でき、ポリオルガノシロキサン粒子(a-1)のラテックス中で前記ビニル系単量体(a-2)のラジカル重合を行なえばよい。また、ビニル系単量体(a-2)は、1段階で重合させてもよく2段階以上で重合させてもよい。2段以上に分ける場合、各段の組成は同一であってよく、別組成であってもよく、制限はない。

#### 【0028】

熱可塑性樹脂との相溶性の観点から、好ましくは前記ビニル系単量体(a-2)の重合体の溶解度パラメーターが前記記載の範囲に入るように選択する。

## 【0029】

前記ラジカル重合としては、ラジカル重合開始剤を熱分解することにより反応を進行させる方法でも、また、還元剤を使用するレドックス系での反応などくに限定なく行なうことができる。

## 【0030】

乳化重合によってえられたグラフト共重合体は、ラテックスからポリマーを分離して使用してもよく、ラテックスのまま使用してもよい。ポリマーを分離する方法としては、通常の方法、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水し、乾燥する方法があげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

## 【0031】

本発明に用いる酸化防止剤は (B)、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (A) を熱可塑性樹脂と配合して成形体へと加工する際に、前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体のグラフト成分を構成する重合体が熱劣化するのを抑制し、最終的にえられる成形体の難燃性の低下を抑制する成分である。

## 【0032】

前記酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤などを用いることができる。

## 【0033】

前記フェノール系酸化防止剤の具体例としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-P-クレゾール、4, 4'-ブチリデンビス-(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、n-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-

ジーtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、トリエチレングリコールビス [3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオネート]、トリス (3, 5-ジーtert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、ブチリデン-1, 1-ビス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) などが挙げられる。

#### 【0034】

前記リン系酸化防止剤の具体例としては、トリス (2, 4-ジーtert-ブチルフェニル) ホスファイト、ビス (2, 6, ジーtert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールホスファイト、2, 2-メチレンビス (4, 6-ジーtert-ブチルフェニル) オクチルホスファイトなどが挙げられる。

#### 【0035】

前記硫黄系酸化防止剤の具体例としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネートなどが挙げられる。

#### 【0036】

前記フェノール系酸化防止剤と前記硫黄系酸化防止剤の両方の性質を兼ね備えた酸化防止剤として、たとえば4, 4'-チオビス (6-tert-ブチル-3-メチルフェノール) などを用いることもできる。

#### 【0037】

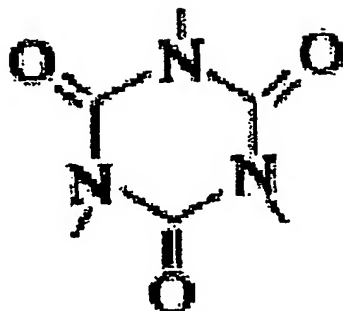
これら酸化防止剤は、単一で用いてもよいが、2種以上の化合物を組み合わせで用いたときさらに良好な難燃性をえることができる。

#### 【0038】

特に前記酸化防止剤の一つとして次の化学構造式で表される化学構造を分子内に有する化合物を用いたときには、特に良好な難燃性をえることができる。

#### 【0039】

## 【化3】



このような構造を分子内に有する化合物としては、たとえば、トリス（3，5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）イソシアヌレートなどが挙げられる。

## 【0040】

前記酸化防止剤は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（A）100重量部と酸化防止剤（B）5重量部とを230℃で3分間溶融混練した樹脂組成物の、昇温速度10℃/分での示差熱分析における分解温度が、前記グラフト共重合体のみの場合よりも5℃以上、好ましくは7℃以上、さらに好ましくは9℃以上高いものを用いるのが好ましい。5℃以上高いものを用いると、特に良好な難燃性をえることができる。

## 【0041】

前記酸化防止剤は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（A）100重量部に対して0.3～30重量部、好ましくは1～15重量部、より好ましくは2～10重量部用いる。前記酸化防止剤が多すぎると成形体が燃焼時ドリップしやすくなって難燃性が低下し、少なすぎると十分な効果が得られない。

## 【0042】

前記酸化防止剤と前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の混合方法は様々な方法を用いることができる。すなわち、粉体状の前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体に粉体状もしくは液状の前記酸化防止剤を混合する方法、または粉体状の前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を製造する工程において、スラリー状の前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体に粉体状もしくは液状、または乳化した前記酸化防止剤を混合する方法、

前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体ラテックスに粉体状もしくは液状、または乳化した前記酸化防止剤を混合する方法、ポリオルガノシロキサン粒子(a-1)のラテックスもしくは前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体ラテックスを得るための重合時に粉体状もしくは液状、または乳化した前記酸化防止剤を混合する方法など、様々な方法を用いることができる。

#### 【0043】

このようにしてえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物は、各種の熱可塑性樹脂に配合され、難燃性・耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物を与える難燃剤として用いることができる。

#### 【0044】

前記熱可塑性樹脂としては、様々なものを用いることができるが、ポリカーボネートを50%以上、さらには70%以上含んだポリカーボネート系樹脂が良好な難燃性が得られるという点で好ましい。ポリカーボネート系樹脂の好ましい具体例としては、経済的な面および難燃性-耐衝撃性バランスが良好な点から、ポリカーボネート(とくに芳香族ポリカーボネート)、ポリカーボネート/ポリエチレンテレフタレート混合樹脂およびポリカーボネート/ポリブチレンテレフタレート混合樹脂などのポリカーボネート/ポリエステル混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-スチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/ブタジエン-スチレン共重合体(HIPS樹脂)混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエンゴム-スチレン共重合体(ABS樹脂)混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエンゴム- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/スチレン-ブタジエンゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体(AAS樹脂)混合樹脂などを用いることができる。また、混合樹脂同士をさらに混合して使用してもよい。

#### 【0045】

熱可塑性樹脂に対する前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物からなる難燃剤の添加量としては、難燃性-耐衝撃性-経済性が良好な点から熱可塑性樹脂100重量部に対して、前記難燃剤0.1~30重量部、さらには



0. 5～15重量部、とくには1～5重量部を配合することが好ましい。

【0046】

前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物からなる難燃剤の粉体と熱可塑性樹脂との混合は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどで熔融混練することにより行うことができる。

【0047】

このとき、通常使用される配合剤、すなわち酸化防止剤、滴下防止剤、高分子加工助剤、難燃剤、難燃助剤、耐衝撃性改良剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子滑剤などを配合することができる。

【0048】

酸化防止剤の具体例としては、前述の酸化防止剤（B）と同様のものを用いることができる。この際配合される酸化防止剤は、熱可塑性樹脂の熱劣化防止を主目的として用いられる。

【0049】

滴下防止剤としては、滴下防止効果が大きい点で好ましい具体例として、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロエチレン共重合体などのフッ素化ポリオレフィン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂などをあげることができる。

【0050】

高分子加工助剤の具体例としては、たとえば、メタクリル酸メチルーアクリル酸ブチル共重合体などのメタクリレート系（共）重合体があげられる。

【0051】

耐衝撃性改良剤の具体例としては、たとえば、ブタジエンゴム系耐衝撃性改良剤（MBS樹脂）、アクリル酸ブチルゴム系耐衝撃性改良剤、アクリル酸ブチルゴム／シリコンゴムの複合ゴム系耐衝撃性改良剤などがあげられる。

【0052】

また、他の難燃剤も併用してもよい。たとえば、併用する難燃剤として非ハロ

ゲン・非リン系という点で好ましい具体例としては、芳香族基含有ポリオルガノシロキサンなどのシリコーン系化合物、シアヌル酸、シアヌル酸メラミンなどのトリアジン系化合物、酸化ホウ素、ホウ酸亜鉛などのホウ素系化合物などをあげることができる。また、トリフェニルホスフェート、縮合リン酸エステル、安定化赤リンなどのリン系化合物との併用も可能である。この場合は、リン系難燃剤の組成物において、本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物を用いることでリン系難燃剤を減らすことができるメリットがある。

#### 【0053】

難燃助剤としては、特に有機スルホン酸の金属塩、または硫酸エステルの金属塩、具体例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、メチルブタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ヘプタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、パーフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロエタンスルホン酸、パーフルオロプロパンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロメチルブタンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロヘプタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸などのナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩などを用いることができる。代表的なものとして、エタンスルホン酸ナトリウム塩、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム塩を好ましく挙げることができる。

#### 【0054】

これらの配合剤の好ましい使用量は、効果－コストのバランスの点から熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.1～20重量部、さらには0.2～10重量部、とくには0.3～5重量部である。

#### 【0055】

えられた難燃性樹脂組成物の成形法としては、通常熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、すなわち、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

#### 【0056】

本発明の難燃性樹脂組成物から得られる成形品の用途としては、特に限定されないが、たとえば、デスクトップ型コンピューター、ノート型コンピューター、

タワー型コンピューター、プリンター、コピー機、FAX機、携帯電話、PHS、TV、ビデオデッキ等の各種OA／情報／家電機器のハウジングおよびシャーシ部品、各種建材部材および各種自動車部材などの難燃性が必要となる用途があげられる。

#### 【0057】

えられた成形品は耐衝撃性および難燃性に優れたものとなる。

#### 【0058】

##### 【実施例】

本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。

#### 【0059】

なお、以下の実施例および比較例における測定および試験はつぎのように行った。

##### [重合転化率]

ラテックスを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形成分量を求めて、 $100 \times \text{固形成分量} / \text{仕込み単量体量} (\%)$  で算出した。

##### [平均粒子径]

ポリオルガノシロキサン粒子およびグラフト共重合体の平均粒子径をラテックスの状態で測定した。測定装置として、リード&ノースラップインスツルメント (LEED & NORTHROP INSTRUMENTS) 社製のMICROT RAC UPAを用いて、光散乱法により数平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ ) を測定した。

##### [耐衝撃性]

ASTM D-256に準じて、ノッチつき1/8インチバーを用いて-10℃あるいは23℃でのアイゾット試験により評価した。

##### [難燃性]

UL94 V試験により評価した。

##### [熱重量分析 (DTA)]

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体粉末単品、または前記グラフト共重合体粉体100部と各種酸化防止剤5部の混合物をプラストミルにより23

0℃で3分間熔融混練した。得られた混練樹脂10mgの示差熱分析を、理学製TG8110を用いて行った。測定条件は10℃/分、空気流量50ml/分とし、室温～300℃の範囲で測定を行った。

#### 【0060】

(参考例1) ポリオルガノシロキサン粒子(S-1)の製造

次の成分からなる水溶液をホモミキサーにより10000rpmで5分間攪拌してエマルジョンを調製した。

#### 【0061】

成分	量(部)
純水	251
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)	1.0
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	95
メルカプトプロピル ジメトキシメチルシラン(MPDS)	5

このエマルジョンを攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに一括して仕込んだ。系を攪拌しながら、10%ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)水溶液1部(固形分)を添加し、80℃に約40分かけて昇温後、80℃で6時間反応させた。その後、25℃に冷却して、20時間放置後、系のpHを水酸化ナトリウムで6.5に戻して重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子(S-1)を含むラテックスをえた。重合転化率、ポリオルガノシロキサン粒子のラテックスの平均粒子径を測定し、結果を表1に示す。

#### 【0062】

(参考例2) ポリオルガノシロキサン粒子(S-2)の製造

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、

成分	量(部)
純水	189
SDBS	0.4

を仕込んだ。

つぎに、系をチッ素置換しながら70℃に昇温し、純水1部と過硫酸カリウム（KPS）0.02部からなる水溶液を添加してから、つづいて

成分	量（部）
スチレン（St）	0.7
メタクリル酸ブチル（BMA）	1.3

からなる混合液を一括添加して、1時間攪拌して重合を完結させて、St-BMA共重合体のラテックスをえた。重合転化率は99%であった。えられたラテックスの固形分含有率は1.0%、平均粒子径0.04 $\mu$ mであった。

#### 【0063】

別途、つぎの成分からなる混合物をホモミキサーで10000rpmで5分間攪拌してポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを調製した。

#### 【0064】

成分	量（部）
純水	70
SDBS	0.5
D4	95
$\gamma$ -メタクリロイルオキシ プロピルジメトキシメチルシラン	3

つづいて、St-BMA共重合体を含むラテックスを80℃に保ち、系に10%DBSA水溶液1部（固形分）を添加したのち、上記ポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを一括で添加した後6時間攪拌を続けたのち、25℃に冷却して20時間放置した。その後、水酸化ナトリウムでpHを6.4にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子（S-2）を含むラテックスをえた。重合転化率、ポリオルガノシロキサン粒子のラテックスの平均粒子径を測定し、結果を表1に示す。該ポリオルガノシロキサン粒子を含むラテックス中のポリオルガノシロキサン粒子は仕込み量および転化率からポリオルガノシロキサン成分98%およびSt-BMA共重合体成分2%からなる。

#### 【0065】

【表1】

	参考例1	参考例2
ポリオルガノシロキサン粒子	S-1	S-2
ポリオルガノシロキサン成分重合転化率(%)	87	87
平均粒子径( $\mu\text{m}$ )	0.14	0.17

(参考例 3、4) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG-1、SG-2) の製造

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、純水300部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート (SFS) 0.2部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム (EDTA) 0.01部、硫酸第一鉄0.0025部および前記ポリオルガノシロキサン粒子 (S-1) のラテックス (固形分にして) 75部を仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に60℃まで昇温させた。60℃到達後、表2に示される単量体 (a-2-1) とラジカル重合開始剤の混合物を、表2に示す量を一括で追加したのち、60℃で1時間攪拌を続けた。そののち、さらに表2に示される単量体 (a-2-2) を3時間かけて滴下追加し、追加終了後1時間攪拌を続けることによってグラフト共重合体のラテックスをえた。

## 【0066】

つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を15%にしたのち、10%塩化カルシウム水溶液2部 (固形分) を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを80℃まで加熱したのち、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体 (SG-1、SG-2) の粉体をえた。重合転化率を表2に示す。

## 【0067】

なお、表2の中のA1MAはメタクリル酸アリル、MMAはメタクリル酸メチル (以上、単量体)、CHPはクメンハイドロパーオキシサイド (ラジカル重合開始剤)、重合体SPはビニル系単量体 (a-2-2) の重合体の溶解度パラメーターを示す。

## 【0068】

【表 2】

		参考例 3	参考例 4
ポリオルガノシロキサン 粒子(部)	S-1	75	—
	S-2	—	80
ビニル系単量体 (a-2-1)(部)	AlMA	3	—
	CHP	0.01	—
ビニル系単量体 (a-2-2)(部)	MMA	22	20
	CHP	0.04	0.04
重合体SP ((cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> )		9.25	9.25
重合転化率		99%	99%
グラフト体No.		SG-1	SG-2

(実施例 1～4 および比較例 1～4)

## ポリカーボネート樹脂の難燃化

ポリカーボネート樹脂 (PC-1: 出光石油化学株式会社製タフロン FN2200A、PC-2: 出光石油化学株式会社製タフロン FN1900A) および参考例 3、4 で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体 (SG-1、SG-2) を用いて表 3 に示す組成で配合した。なお、PEP36 はリン系酸化防止剤 (旭電化株式会社製アデカスタブ PEP36)、AO-20 は前記化学式 (1) の構造を含むフェノール系酸化防止剤 (旭電化株式会社製アデカスタブ AO-20)、AO-30 はフェノール系酸化防止剤 (旭電化株式会社製アデカスタブ AO-30)、DLTP は硫黄系酸化防止剤 (吉富ファインケミカル株式会社製 DLTP 「ヨシトミ」)、PTFE はポリテトラフルオロエチレン (ダイキン工業株式会社製ポリフロン FA-500) を示す。

## 【0069】

えられた配合物を 2 軸押出機 (日本製鋼株式会社製 TEX44SS) で 270℃ にて熔融混練し、ペレットを製造した。えられたペレットをシリンダー温度 280℃ に設定した株式会社ファナック (FANUC) 製の FAS100B 射出成形機で 1/8 インチのアイゾット試験片および 1/16 インチ難燃性評価用試験片を作成した。えられた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。

【0070】

結果を表3に示す。

【0071】

【表3】

実施例番号		1	2	3	4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
熱可塑性樹脂	PC-1	100	100	—	—	100	—	100	—
	PC-2	—	—	100	100	—	100	—	100
	SG-1	3	3	—	—	3	—	—	—
	SG-2	—	—	3	3	—	3	—	—
難燃剤	酸化防止剤 (対ジアラト 共重合体)	10%	5%	—	—	—	—	—	—
	PEP36	—	—	3%	2%	—	—	—	—
	AO-20	—	—	3%	—	—	—	—	—
	AO-30	—	—	—	3%	—	—	—	—
難燃性	DLTP	—	—	—	—	—	—	—	—
	DTA	246	241	245	242	235	231	—	—
熱分解温度		(°C)							
滴下防止剤		PTFE	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
難燃性		総燃焼時間 (秒)	33	47	29	38	101	142	175
耐衝撃性		トリップの有無	無	無	無	無	無	有	有
		-10°C (kJ/m <sup>2</sup> )	47	50	57	51	49	16	12



表3から、本発明のグラフト共重合体組成物は、ポリカーボネート樹脂の難燃性－耐衝撃性バランスを高度に改良することがわかる。

#### 【0072】

(実施例5～8および比較例5～7)

ポリカーボネート／ポリエチレンテレフタレート混合樹脂の難燃化

PC-1、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET：鐘紡合繊株式会社製ペルベット EFG-70）および参考例3、4で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（SG-1、SG-2）を用いて表4に示す組成で配合した。

#### 【0073】

えられた配合物を2軸押出機（日本製鋼所株式会社製 TEX44SS）で270℃にて熔融混練し、ペレットを製造した。えられたペレットをシリンダー温度260℃に設定した株式会社ファナック（FANUC）製のFAS100B射出成形機で1／8インチのアイゾット試験片および1／12インチ難燃性評価用試験片を作成した。えられた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。

#### 【0074】

結果を表4に示す。

#### 【0075】

【表 4】

実施例番号		5	6	7	8	比較例 5	比較例 6	比較例 7
熱可塑性樹脂	PC-1	90	90	90	90	90	90	90
	PET	10	10	10	10	10	10	10
難燃剤	グラフト 共重合体	SG-1 SG-2	3 —	3 —	— 3	4 —	— 4	— —
	酸化防止剤 (対グラフト 共重合体)	PEP36 AO-20 AO-30 DLTP	10% — — —	5% — — —	— 3% 3% 3%	— — — —	— — — —	— — — —
	DTA 熱分解温度	(°C)	246	241	243	241	235	231
難燃性	滴下防止剤	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	総燃焼時間 (秒)		50	61	44	47	170	284
耐衝撃性	トリゾノの有無		無	無	無	無	有	有
	-10°C (kJ/m <sup>2</sup> )	45	52	53	52	50	48	10

表 4 から、本発明のグラフト共重合体は、ポリカーボネート／ポリエチレンテレフタレート樹脂の難燃性－耐衝撃性バランスを高度に改良することがわかる。

【0076】

【発明の効果】

本発明により、熱可塑性樹脂に添加することにより、難燃性－耐衝撃性 balan

スの優れた熱可塑性樹脂組成物を与える難燃剤を得ることができ、また前記難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することにより難燃性－耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物をうることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非ハロゲン・非リン系難燃剤として利用できるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の提供、ならびに前記グラフト共重合体を熱可塑性樹脂に配合することにより難燃性－耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) ポリオルガノシロキサン粒子 (a-1) 40～95重量部の存在下にビニル系単量体 (a-2) 5～60重量部 ((a-1) および (a-2) 合わせて100重量部) を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体と、(B) 酸化防止剤からなるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物を難燃剤として熱可塑性樹脂に配合する。

【選択図】 なし

特願 2002-128969

出願人履歴情報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月 7日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
3. 変更年月日 2003年 4月 7日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
氏 名 鐘淵化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**